

10/534763

PCT/JP 03/14379

Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

121103

REC'D U 5 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-329490
[ST. 10/C]: [JP2002-329490]

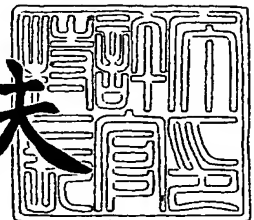
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3082974

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSDT2231

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/08
H01G 9/058

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 - 1 昭和電工株式会社
研究開発センター内

【氏名】 田中 昌子

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性炭及びその製造方法並びに分極性電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子内部にアルカリ土類金属化合物を含み、窒素吸着法によって求めた BET 比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭。

【請求項 2】 アルカリ土類金属化合物が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ土類金属化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性炭。

【請求項 3】 アルカリ土類金属化合物が、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、フッ化物、リン酸塩、炭酸塩、硫化物、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の活性炭。

【請求項 4】 アルカリ土類金属化合物が、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の活性炭。

【請求項 5】 アルカリ土類金属化合物の含有量が、 $30 \sim 10000$ 質量 ppm である請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の活性炭。

【請求項 6】 ラマンスペクトルの G ピーク (1580 cm^{-1}) のピーク高さに対する D ピーク (1360 cm^{-1}) のピーク高さの比が $0.8 \sim 1.2$ である請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載の活性炭。

【請求項 7】 窒素吸着法によって求めた BJH 法による $20 \sim 50$ オングストロームの細孔容積が 0.02 ml/g 以上の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一つに記載の活性炭。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれか一つに記載の活性炭を含む分極性電極。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 7 のいずれか一つに記載の活性炭と気相法炭素繊維を含む分極性電極。

【請求項 10】 気相法炭素繊維が、中空構造を有し、外径 $2 \sim 500 \text{ nm}$ 、アスペクト比 $10 \sim 15000$ であることを特徴とする請求項 9 に記載の分極

性電極。

【請求項 11】 気相法炭素繊維が、 $0.01 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ の細孔容積を有し、窒素吸着法によって求めた BET 比表面積が $30 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の分極性電極。

【請求項 12】 請求項 8～11 のいずれか一つに記載の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタ。

【請求項 13】 有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を用いた請求項 12 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 14】 活性炭の原料にアルカリ土類金属化合物を添加し熱処理する工程、次いで熱処理により生成した炭素化物をアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 15】 活性炭の原料にアルカリ土類金属化合物を添加しアルカリ金属化合物の蒸気中で熱処理する工程、次いで熱処理により生成した炭素化物をアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 16】 熱処理する工程が $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 及び $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で保持することを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の活性炭の製造方法。

【請求項 17】 アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物であることを特徴とする請求項 14～16 のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

【請求項 18】 アルカリ金属が、カリウム、ナトリウム及びセシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 14～17 のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

【請求項 19】 炭素化物が、易黒鉛化炭素である請求項 14～18 のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は活性炭に関し、特に電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサと

もいう)として有用な活性炭に関する。更に詳しくは高電気容量で高耐久性のキャパシタ用電極材料として好適に使用できる活性炭及びその製造方法並びにその活性炭を用いた電気二重層キャパシタ用電極(分極性電極)、その電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層キャパシタは急速充放電が可能、過充放電に強い、化学反応を伴わないために長寿命、広い温度範囲で使用可能、重金属を含まないため環境に優しいなどのバッテリーにはない特性を有しており、従来よりメモリーバックアップ電源等に使用されている。さらに近年では、大容量化開発が急激に進み、高性能エネルギーデバイスへの用途開発が進められ、太陽電池や燃料電池と組み合わせた電力貯蔵システム、ハイブリットカーのエンジンアシスト等への活用も検討されている。

電気二重層キャパシタは、活性炭等から作られた1対の正極と負極の分極性電極を、電解質イオンを含む、溶液中でセパレータを介して対向させた構造からなっている。電極に直流電圧を印加すると正(+)側に分極した電極には溶液中の陰イオンが、負(-)側に分極した電極には溶液中の陽イオンが引き寄せられ、これにより電極と溶液との界面に形成された電気二重層を電気エネルギーとして利用するものである。

従来の電気二重層キャパシタはパワー密度に優れている反面、エネルギー密度が劣っているという欠点があり、エネルギーデバイス用途への活用に際しては、更なる大容量化開発が必要である。電気二重層キャパシタの容量を大きくするには溶液の間で多くの電気二重層を形成する電極材料の開発が不可欠である。

したがって、より多くの電気二重層を形成すべく、比表面積の大きい活性炭の使用が検討されてきたが、このような活性炭は重量当たりの電気容量(F/g)に優れる反面、電極密度の低下を招く為に体積当たりの電気容量(F/ml)がそれほど大きくならないという問題点を有していた。

近年、黒鉛類似の微結晶を有する活性炭を製造し、分極性電極の原料とすることが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。該活性炭を分極性電極の原

料とした電気二重層キャパシタは、電気容量 (F/m^1) が大きいという点で優れた原料であると云える。

ピッチ由来の炭素材料をアルカリ金属水酸化物共存下で加熱して賦活（アルカリ賦活）した活性炭が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。また、炭素材料の結晶性が比較的発達した材料、いわゆるメソフェーズピッチをアルカリ賦活して得られた電極密度が大きく、単位体積あたりの電気容量が高い電気二重層キャパシタが提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

【0003】

しかし、これらの活性炭にも問題があり、満足すべきものではなかった。即ち、特許文献1の活性炭は電圧印加時に膨張するため、膨張によりセルの破損を生ずるおそれがあり、膨張を抑えるために、寸法制限構造体が必要となり、キャパシタの組立操作に大きな問題点がある。また、あらかじめ4V程度の電圧を印加しなければ電気容量が発現しないため、電解液の分解を招くおそれもあった。

特許文献2, 3の活性炭は電気容量 (F/g) は大きいですが、細孔が発達しすぎているために、電極密度が小さくなり結果的には電気容量 (F/m^1) が小さくなるという問題が生じる。

【特許文献1】

特開平11-317333号公報

【特許文献2】

特開平5-258996号公報

【特許文献3】

特開平10-121336号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は電気二重層キャパシタにおいて、過大な電圧を印加せずとも、電極当たりの電気容量を大きくできるような活性炭及びその製造方法を提供し、また、この活性炭を電極材料として用いた高容量キャパシタであって電極の膨張が抑制された信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するため鋭意研究した結果なされたものであり、以下の各項の発明からなる。

(1) 粒子内部にアルカリ土類金属化合物を含み、窒素吸着法によって求めた B E T 比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭。

(2) アルカリ土類金属化合物が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ土類金属化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載の活性炭。

(3) アルカリ土類金属化合物が、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、フッ化物、リン酸塩、炭酸塩、硫化物、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の活性炭。

(4) アルカリ土類金属化合物が、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子である上記 (1) ～ (3) のいずれか一つに記載の活性炭。

(5) アルカリ土類金属化合物の含有量が、 $30 \sim 10000$ 質量 ppm である上記 (1) ～ (4) のいずれか一つに記載の活性炭。

(6) ラマンスペクトルの G ピーク (1580 cm^{-1}) のピーク高さに対する D ピーク (1360 cm^{-1}) のピーク高さの比が $0.8 \sim 1.2$ である上記 (1) ～ (5) のいずれか一つに記載の活性炭。

(7) 窒素吸着法によって求めた B J H 法による $20 \sim 50$ オングストロームの細孔容積が 0.02 ml/g 以上の範囲にあることを特徴とする上記 (1) ～ (6) のいずれか一つに記載の活性炭。

【0006】

(8) 上記 (1) ～ (7) のいずれか一つに記載の活性炭を含む分極性電極。

(9) 上記 (1) ～ (7) のいずれか一つに記載の活性炭と気相法炭素繊維を含む分極性電極。

(10) 気相法炭素繊維が、中空構造を有し、外径 $2 \sim 500 \text{ nm}$ 、アスペクト比 $10 \sim 15000$ であることを特徴とする上記 (9) に記載の分極性電極。

(11) 気相法炭素繊維が、 $0.01 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ の細孔容積を有し、窒

素吸着法によって求めたBET比表面積が $30 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする上記(9)または(10)に記載の分極性電極。

(12) 上記(8)～(11)のいずれか一つに記載の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタ。

(13) 有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を用いた上記(12)に記載の電気二重層キャパシタ。

【0007】

(14) 活性炭の原料にアルカリ土類金属化合物を添加し熱処理する工程、次いで熱処理により生成した炭素化物をアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。

(15) 活性炭の原料にアルカリ土類金属化合物を添加しアルカリ金属化合物の蒸気中で熱処理する工程、次いで熱処理により生成した炭素化物をアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。

(16) 熱処理する工程が $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 及び $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で保持することを特徴とする上記(14)または(15)に記載の活性炭の製造方法。

(17) アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物であることを特徴とする上記(14)～(16)のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

(18) アルカリ金属が、カリウム、ナトリウム及びセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(14)～(17)のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

(19) 炭素化物が、易黒鉛化炭素である上記(14)～(18)のいずれか一つに記載の活性炭の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

活性炭は合成樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ等(原料)を熱処理(焼成)したコークス等の炭素化物を賦活することにより製造される。

活性炭の電気特性は、活性炭の比表面積・細孔分布・結晶構造といった構造物

性に大きく左右される。電極材料として有用な活性炭を得るためには、炭素化物の構造、炭素化条件、賦活条件を最適化する必要がある。本発明において、活性炭の原料として用いられるものは一般的な熱可塑性樹脂、例えば塩化ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリブチラル、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート等及び石油系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ系材料である。また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン等の縮合多環式炭化水素化合物、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン等の縮合複素環式化合物等も使用可能である。上記の中でも、石油系、石炭系等のピッチ系材料は、低価格、炭化収率が高いなどの点で好適に使用できる。

【0009】

また、石炭系ピッチを選択する場合は、石炭系ピッチは石油系炭素原料と比較して、側鎖が少なく、芳香族化合物の比率が高く、様々な分子構造の多環芳香族化合物が混在しているため、これを原料とした活性炭はこの化合物に由来して、種々の複雑な微結晶構造等を形成し、優れた電気特性を発現するものと考えられる。なお、選択する石炭系ピッチは特に限定されないが、軟化点100℃以下、さらに好ましくは60℃から90℃のものを使用できる。

本発明の活性炭の粒子内部にはアルカリ土類金属化合物が含まれている。

アルカリ土類金属化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含む化合物であればよく、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、フッ化物、リン酸塩、炭酸塩、硫化物、硫酸塩または硝酸塩などである。

好ましくは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムから選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属元素の酸化物、炭酸塩または硫化物である。具体的には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫酸バリウムが挙げられる。なお、アルカリ土類金属化合物は活性炭中に2種

以上含んでいてもよい。

【0010】

活性炭の粒子内部に含まれるアルカリ土類金属化合物としては、活性炭の粒径によるが、化合物の粒径が $10\mu\text{m}$ 以下がよく、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

また、活性炭におけるアルカリ土類金属化合物の含有量は、活性炭全量に対して、好ましくは $30\sim 10000$ 質量ppm、より好ましくは $40\sim 5000$ 質量ppm、さらに好ましくは $50\sim 1000$ 質量ppmである。

上記のアルカリ土類金属化合物は活性炭を製造する際に原料に添加される。添加方法としては例えば原料粉末にアルカリ土類金属化合物の粉末を添加する。また原料溶融物にアルカリ土類金属化合物を添加することもできる。

原料から活性炭を得るには炭素化工程、賦活工程があるが、これらの工程での加熱においてアルカリ土類金属化合物が分解するもの、例えば水酸化物や炭酸塩が分解して酸化物となるものであってもよい。分解に伴う粒径や質量の変化、あるいは原料の炭素化率を考慮してアルカリ土類金属化合物の種類、粒径や添加量を定める。

【0011】

原料にアルカリ土類金属化合物を添加した後、熱処理して炭素化する。この炭素化工程は 1000°C 程度までの温度に加熱する一般的な方法でもよいが、好ましくは昇温速度 $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、より好ましくは $4\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で 400°C 以上 600°C 未満の温度、好ましくは 450°C 以上 550°C 以下の温度とし、その範囲の一定温度で $5\sim 20$ 時間、より好ましくは $8\sim 12$ 時間保持し、その後同昇温速度で 600°C 以上 900°C 以下、好ましくは 650°C 以上 850°C 以下の範囲の一定温度で $1\sim 20$ 時間、より好ましくは $8\sim 12$ 時間保持することが好ましい。

【0012】

熱処理は密閉された容器中で行ってもよいが、工業的にはロータリーキルンやトンネルキルンなどで行うのが経済的で生産性が高い。

活性炭の原料を $400\sim 900^{\circ}\text{C}$ の間で加熱すると、熱分解反応が起こり、ガ

ス・軽質留分が脱離し、残渣は重縮合が起こって最終的には固化する。この炭素化工程における第1段階で、炭素原子間のミクロな結合状態がほぼ決定され、この工程で決定された炭素の構造は最終生成物である活性炭の構造の基礎を決定づけると考えられる。

本発明におけるカルシウム化合物の作用機構については定かでないが、炭素化物の構造、従って活性炭の構造決定に関与し、それが活性炭の特性向上に寄与しているか、あるいは電気二重層キャパシタの充放電の際に作用して特性向上をもたらしているとも考えられる。

【0013】

上記の熱処理（炭素化）工程はアルカリ金属の蒸気中で実施することも有効である。アルカリ金属は、炭素化工程において触媒的な働きをする。即ち、ピッチ中の芳香族間の架橋結合が促進され、炭素化反応が進行する。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、セシウム等の化合物が挙げられる。

アルカリ金属の蒸気中で熱処理を実施する方法としては、例えば、炭素化工程の系内に後述するアルカリ賦活反応系より揮発したアルカリ金属化合物の蒸気を導入しながら加熱することにより行なうことができる。また、アルカリ賦活反応の反応容器周囲に原料を設置して、アルカリ賦活反応系より揮発したアルカリ金属化合物の蒸気に曝して同時に加熱することで熱処理（炭素化）工程及びアルカリ賦活工程をそれぞれ平行して行なうことができる。これにより全体としての処理時間が短縮されると共に、加熱のためのエネルギーの省コスト化を図ることができる。

次に、炭素化物を数mm程度に粗粉碎したもの又は／および1～100 μ m程度の粒度に粉碎したものをを用いて、賦活剤であるアルカリ金属化合物と混合して加熱し、炭素化物に細孔を形成して多孔質の活性炭とする。

【0014】

アルカリ賦活剤としてはアルカリ金属を含む化合物であれば特に限定されないが、賦活中に溶解する化合物の方が効果が高い。カリウム、ナトリウム、セシウムの水酸化物、炭酸塩、硫化物、硫酸塩が好ましい。例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫化カリ

ウム、硫化ナトリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムが使用できる。好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムであり、さらに好ましくは水酸化カリウムである。これらの1種類あるいは2種類以上混合して使用してもよい。

活性炭の原料に対するアルカリ金属化合物の混合量は質量比で原料1に対し0.5～7程度、より好ましくは1～5程度、さらに好ましくは2～4程度である。アルカリ金属化合物の混合の質量比が0.5未満では細孔の発達が悪く、7以上では過賦活となり細孔壁の破壊が進行するなどして細孔（ミクロポアー）が減少するため比表面積が減る傾向にある。

【0015】

賦活処理温度は、原料の種類及び形状、活性化反応速度（賦活化反応速度）によって異なるが、250～1000℃で行われ、より好ましくは500℃～900℃、さらに好ましくは600℃～800℃で行われる。賦活温度が250℃以下では賦活の進行が不十分で、活性炭中の細孔が少なく、電気二重層キャパシタの分極性電極材料として使用したとき電気容量が低下する。1000℃以上では活性炭の細孔が収縮したり、高電流密度での充電特性が著しく低下したり、賦活装置の腐食が激しくなったりする等の問題が起こってくる。

アルカリ賦活終了後の活性炭は、水洗してアルカリ成分を洗浄し、塩酸、硫酸、硝酸等で中和して、再度水洗して酸を洗浄する洗浄工程を設けることが好ましい。洗浄工程を行った活性炭は、十分に乾燥して使用できる。

賦活を行う装置は、特に限定するものではなく、熱処理工程で使用したものと同様の装置を使用することができ、例えば固定床加熱炉、流動床加熱炉、移動床加熱炉、内熱式または外熱式のロータリーキルン、電気炉等の何れもが好適に採用される。

【0016】

賦活工程及び洗浄工程が終了した活性炭は、好ましくは粉碎して、平均粒径0.1～100 μ m、好ましくは1～50 μ m程度の微粉体とされることが望ましい。この粉碎工程において使用される粉碎機は、特に限定されるものではないが、ボールミル、振動ミル、アトリションミル、ジェットミルなどが好適に使用で

きる。

このようにして得られた活性炭は、過剰な電圧を与えなくても、1 サイクル目から高い電気容量を発揮し、また、その電気容量の保持率が高く、電極の膨張が少ないという特徴を有する。

賦活された一つの実施形態の活性炭を透過型顕微鏡にて観察したところ、黒鉛や黒鉛類似の結晶を殆ど有しない、乱層構造からなるものであることが確認された。また、X P S (X 線光電子分光法) 分析において、アルカリ土類金属化合物は活性炭表面 (表面から約 1 0 n m 深さ) にほとんど存在しておらず、粒子内部にサブミクロン程度の粒子として拡散していることが示された。さらに、ラマンスペクトルの G ピーク ($1 5 8 0 \text{ cm}^{-1}$) 高さ (実測曲線におけるベースラインからピーク点までの高さ) に対する D ピーク ($1 3 6 0 \text{ cm}^{-1}$) 高さの比は 0.8 ~ 1.2 であった。

【0 0 1 7】

ここで、ラマンスペクトルの G ピークに対する D ピークの強度比は、炭素材料の黒鉛化度を示す指標として用いられているが、この強度比をピーク高さ比として示した場合、黒鉛化度が高いほど小さい値となる。黒鉛性の結晶を有する活性炭の場合には、概ね 0.6 前後の値になるが、黒鉛性の結晶を殆ど有しない本発明の活性炭の場合には 0.8 ~ 1.2 の値となった。

本発明の活性炭は、窒素吸着法によって求めた B E T 比表面積は 1 0 ~ 2 0 0 m^2/g であり、従来の方法により得られた活性炭の B E T 比表面積より小くなる (通常 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 m^2/g)。さらに、キャパシタ用の電極として使用する活性炭においては容量発現及び電解質の拡散に寄与すると考えられる 2 0 ~ 5 0 オングストロームの細孔を一定量以上有することが必要であるが、本発明の一実施形態の活性炭の B J H (Barrett, Joyner and Halenda) 法による 2 0 ~ 5 0 オングストローム (2 ~ 5 n m) の細孔容積は 0.0 2 m l / g 以上であった。

【0 0 1 8】

以上のような構造及び細孔に起因して、賦活された活性炭は過剰な電圧をかけて黒鉛層間にイオンを挿入させるという工程を経なくても、1 サイクル目から高

い電気容量を発揮できる。さらに、十分な炭素化工程を経ているので、炭素表面の官能基量が低減されて、充放電の繰返しに伴う電気容量の劣化が抑えられると考えられる。

また、賦活された活性炭は、タップ密度計（蔵持科学器械製作所製）にてタップ密度を測定したところ、タップ回数50回で0.35～0.70 g/mlであり、粉体抵抗は、1.0 MPaで0.4 Ωcm以下であった。

【0019】

次に気相法炭素繊維を添加した活性炭について説明する。

本発明の活性炭に対して、気相法炭素繊維を添加することで、より一層の特性向上が図られる。気相法炭素繊維は、例えばベンゼンと金属触媒粒子とを水素気流中で約1000℃で加熱することによって製造されたものであり、内部に中空構造を有し、外径2～500 nm、アスペクト比10～15000であることが特徴である。

この気相法炭素繊維を活性炭と混合することで、粒子同士の接触抵抗が低減されるとともに、電極強度が向上し、分極性電極としての耐久性が向上する。

この気相法炭素繊維としては、製造したものを1000～1500℃で焼成したもの、あるいは、さらに黒鉛化処理したものを使用することができる。

また、気相法炭素繊維をガス賦活あるいは薬品賦活したものを使用することも可能であるが、この場合にはミクロ孔（20オングストローム以下の細孔）容積0.01～0.4 ml/g、BET比表面積30～1000 m²/gになるように表面構造を制御したものを使用の方がよい。ミクロ孔の多い炭素繊維を混合すると、電極内部でのイオン拡散抵抗が増大してしまう。

【0020】

なお、この場合の気相法炭素繊維の混合量は、0.02質量%～50質量%が好ましいが、より好ましくは、0.05～30質量%さらに好ましくは0.5～20質量%である。0.02質量%未満だと、活性炭粒子との接点を増加させる効果が少ないために十分な効果が得られない。50質量%を越えると、分極性電極中の活性炭含有量が低下して電気容量が低下してしまう。

本発明の活性炭から、分極性電極及び電気二重層キャパシタを公知の方法にし

たがって製造することができる。すなわち、分極性電極は活性炭に導電剤および結合剤を加えて混練圧延する方法、活性炭に導電剤、結合剤、必要に応じて溶媒を加えてスラリー状にして導電性基材に、所定厚みに塗布し、溶媒を室温または加熱して蒸発させる方法、活性炭に樹脂類を混合して焼結する方法等で作製される。この際、導電性基材としては、厚みが $10\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$ 程度のアルミニウム、炭素被覆アルミニウム、ステンレス、チタン等の箔、板状物が用いられる。

例えば平均粒径 $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度の活性炭の粉末に、必要により導電剤としてカーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック等）、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末を加え、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等の結合剤を加え、厚さ $0.1\sim 0.5\text{mm}$ 程度のシートに成形し、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で真空乾燥する。このシートを所定の形状に打ち抜き電極とする。この電極に集電材である金属板を積層し、セパレータを介し、金属板を外側にして2枚重ね、電解液に浸して電気二重層キャパシタとする。

電気二重層キャパシタの電解液としては公知の非水溶媒電解質溶液、水溶性電解質溶液のいずれも使用可能である。

【0021】

水系（水溶性電解質溶液）のものとしては、硫酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、塩化カリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液等が挙げられる。

また、非水系（非水溶媒電解質溶液）のものとしては、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ または $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ で表されるカチオン（ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基またはアリル基である。）と、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を、例えば、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PBF}_4$ 等を、電解質として、ジエチルエーテル

、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；γ-ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。電解質または溶媒は、それぞれ二種以上用いることもできる。

電極間に必要に応じて介在させるセパレータとしては、イオンを透過する多孔質セパレータであればよく、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ガラス繊維混抄不織布、ガラスマットフィルタ等が好ましく使用できる。

本発明の電気二重層キャパシタは、一対のシート状電極の間にセパレータを介して電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一対の正極と負極をセパレータを介して巻回してなる巻回型、セパレータを介して多数のシート状電極を積み重ねた積層型等いずれの構成をもとることができる。

【0022】

【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、こ

れらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。下記の例における各特性の測定方法は以下の通りである。

(1) B E T比表面積および細孔容積

Q u a n t a c h r o m e社製、NOVA1200を使用し、液体窒素温度における窒素の吸着等温線より、B E T法およびB J H法を用いて算出した。なお、窒素の吸着量は相対圧力 (P/P_0) 0.01~1.0で測定した。

(2) ラマンスペクトル

励起光としてA r レーザー 514.5 nm、検出器としてC C D (C h a r g e C o u p l e d D e v i c e) を使用し、スリット 500 μ m、露光 60 秒で活性炭のラマンスペクトルを測定した。

【0023】

(3) 電気容量

平均粒径 30 μ m の活性炭 80 質量部に P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) 10 質量部、カーボンブラック 10 質量部を添加し、メノウ乳鉢で混練して圧延ローラーで厚さ 0.2 mm のシート状に圧延したシートを直径 20 mm の円板に打抜き、200℃で一昼夜で真空乾燥して分極性電極として使用した。

前記の電極を、高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、図1のような評価用セルに組立てて使用した。図1において、1はアルミニウム製の上蓋、2はフッ素ゴム製Oリング、3はアルミニウムからなる集電体、4はテフロン(登録商標)からなる絶縁材、5はアルミニウム製容器、6はアルミニウム製板バネ、7は分極性電極、8はガラス繊維からなる厚さ1mmのセパレータである。電解液にはP C (プロピレンカーボネート) を溶媒とし、(C_2H_5)₄N B F₄を電解質とする富山薬品工業(株)製の商品名L I P A S T E - P / E A F I N (1モル/リットル)を使用した。

【0024】

充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置H J - 101 S M 6を使用し、充放電電流 5 mA (1.6 mA / cm^2)、50 mA (16 mA / cm^2)、150 mA (48 mA / cm^2) にて0~2.5 Vあるいは0~3.0 Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタ

の両極活性炭の質量当たりの電気容量 (F/g) と体積当たりの電気容量 (F/ml) を算出した。

耐久性は、2 回目の充放電後の電気容量に対する 20 回の充放電サイクル試験後の電気容量の割合として評価した。

【0025】

(実施例 1)

軟化点 $86^{\circ}C$ の石炭ピッチ $100g$ に炭酸カルシウム $10g$ を加え、ルツボに充填し、密閉して昇温速度 $5^{\circ}C/hr$ で $500^{\circ}C$ とし、その温度で 10 時間保持し (1 段目)、次いで同昇温速度で $700^{\circ}C$ とし、その温度で 5 時間保持して (2 段目) 熱処理した。得られた炭素化物に、質量比で 2.5 倍量の KOH を混合し、ルツボに充填した。これを $750^{\circ}C$ まで $3^{\circ}C/hr$ で昇温した後、 $750^{\circ}C$ で 60 分保持して賦活した。賦活した炭素化物は 1N 塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留 KOH 及び金属不純物を除去した。これを $200^{\circ}C$ で真空乾燥して活性炭とした。

【0026】

この活性炭の比表面積は $930m^2/g$ であった。BJH 法による 20~50 オングストロームの細孔容積は、 $0.0416ml/g$ 、ラマンスペクトルから算出した、G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.92 であった。

電気容量は、充放電電流 $5mA$ ($1.6mA/cm^2$)、 $2.5V$ 充放電時には $36.5F/g$ 、 $31.0F/ml$ 、であり、20 サイクル充放電後の容量保持率は 98.4% であった。充放電電流 $5mA$ ($1.6mA/cm^2$)、 $3.0V$ 充放電時には $37.7F/g$ 、 $32.0F/ml$ であり、20 サイクル充放電後の容量保持率は 96.9% であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 15% であった。

【0027】

(実施例 2)

実施例 1 における炭酸カルシウム $10g$ に代えて水酸化カルシウム $10g$ とし

た他は実施例 1 と同様にして活性炭を製造した。

この活性炭の比表面積は $892 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BJH 法による $20 \sim 50$ オングストロームの細孔容積は 0.0398 ml/g 、ラマンスペクトルから算出した G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.93 であった。

電気容量は、充放電電流 5 mA 、 2.5 V 充放電時には 36.8 F/g 、 31.3 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 98.3% であった。充放電電流 5 mA 、 3.0 V 充放電時には 37.5 F/g 、 31.9 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 96.8% であった。

また、充電後の平均電極膨張率は 14% であった。

【0028】

(実施例 3)

実施例 1 の方法で得られた活性炭に対して、気相法炭素繊維（平均径 180 nm 、平均長さ $10 \mu\text{m}$ ）を 5 質量% 混合して分極性電極材料とした。充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm^2)、 2.5 V 充放電時の電気容量は 36.4 F/g 、 32.4 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 98.9% であった。充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm^2)、 3.0 V 充放電時の電気容量は 39.5 F/g 、 35.2 F/ml であり、 20 サイクル容量保持率は 97.7% であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 10% であった。

【0029】

(実施例 4)

実施例 1 の炭酸カルシウム 10 g に硫化カルシウム 10 g を加え、 2 段目の保持温度を 800°C で熱処理処理した以外は実施例 1 と同様にして活性炭を製造し、分極性電極材料とした。

この活性炭の比表面積は $173 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BJH 法による $20 \sim 50$ オングストロームの細孔容積は 0.0271 ml/g であった。ラマンスペクトルにおける G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.93 であった。

充放電電流 5 mA ($1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$)、 2.5 V 充放電時の電気容量は 32.6 F/g 、 31.9 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 98.7% であった。充放電電流 5 mA ($1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$)、 3.0 V 充放電時の電気容量は 35.5 F/g 、 34.8 F/ml であり、 20 サイクル容量保持率は 97.2% であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 30% であった。

【0030】

(実施例 5)

実施例 3 で使用したのと同じ気相法炭素繊維 10 g に水酸化カリウム 50 g を加えて 750°C で熱処理したもの (ミクロ孔容積: 0.3 ml 、BET 比表面積 $530\text{ m}^2/\text{g}$)、実施例 4 の方法で製造した活性炭に対して 5 質量% 混合して分極性電極材料とした。充放電電流 5 mA ($1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$)、 2.5 V 充放電時の電気容量は 33.5 F/g 、 33.5 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 99.0% であった。充放電電流 5 mA ($1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$)、 3.0 V 充放電時の電気容量は 34.5 F/g 、 34.5 F/ml であり、 20 サイクル容量保持率は 98.0% であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 5% であった。

【0031】

(比較例 1)

実施例 1 における炭酸カルシウムを添加しなかった他は実施例 1 と同様にして活性炭を製造した。この活性炭に含まれるカルシウム化合物はカルシウム元素換算で 25 質量 ppm であった。

この活性炭の比表面積は $800\text{ m}^2/\text{g}$ であった。BJH 法による $20\sim 50$ オングストロームの細孔容積は 0.038 ml/g 、ラマンスペクトルから算出した G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.89 であった。

電気容量は、充放電電流 5 mA、2.5 V 充放電時には 36.0 F/g、30.6 F/ml であり、20 サイクル充放電後の容量保持率は 98.0 % であった。充放電電流 5 mA、3.0 V 充放電時には 37.0 F/g、31.5 F/ml であり、20 サイクル充放電後の容量保持率は 96.5 % であった。

また、充電後の平均電極膨張率は 50 % であった。

【0032】

(比較例 2)

炭素材料として石油コークスを用い、質量比で 2.5 倍量の KOH を混合し、ルツボに充填した。これを 750 °C で 60 分保持して賦活した。賦活した炭素材料は 1 N 塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残存 KOH 及び金属不純物を除去した。これを 200 °C で真空乾燥し、活性炭とした。この活性炭の比表面積は 1905 m²/g であり、ラマンスペクトルの G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.98 であった。また活性炭に含まれるカルシウム化合物はカルシウム元素換算で 23 質量 ppm であった。

充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm²)、2.5 V 充放電時の電気容量は、44.5 F/g、24.0 F/ml であり、20 サイクル充放電後の容量保持率は 96.3 % であった。充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm²)、3.0 V 充放電時の電気容量は 45.0 F/g、24.3 F/ml であり、20 サイクル容量保持率は 94.0 % であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 20 % であった。

【0033】

(比較例 3)

炭素材料として MCMB (大阪ガス製メソカーボンマイクロビーズ) を用い、質量比で 5 倍量の KOH を混合し、ルツボに充填した。これを 750 °C で 60 分保持して賦活した。賦活した炭素材料は 1 N 塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残存 KOH 及び金属不純物を除去した。これを 200 °C で真空乾燥し、活性炭とした。この活性炭の比表面積は 127 m²/g であり、20 ~ 50 オングスト

ロームの細孔容積は 0.013 ml/g 、ラマンスペクトルの G ピーク高さに対する D ピーク高さの比は 0.92 であった。また、活性炭に含まれるカルシウム化合物はカルシウム元素換算で 14 ppm であった。

充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm^2)、 2.5 V 充放電時の電気容量は、 10.2 F/g 、 9.4 F/ml であり、 20 サイクル充放電後の容量保持率は 99.1% であった。充放電電流 5 mA (1.6 mA/cm^2)、 3.0 V 充放電時の電気容量は 11.5 F/g 、 10.6 F/ml であり、 20 サイクル容量保持率は 98.5% であった。

また、測定に供した分極性電極を充電状態で分解し、正極厚さと負極厚さを測定して、電解液含浸前の電極の厚さとの比率から、電極の充電後の膨張率を測定した。その結果、正負極の平均膨張率は 70% であった。

【発明の効果】

本発明により、過剰な電圧を与えなくても、電気容量 (F/ml) が高く、耐久性も良好で、充放電時の電極膨張率の少ない活性炭を得ることができた。

さらに、当該活性炭に気相法炭素繊維を混合することで、より優れた特性を有する分極性電極および電気二重層キャパシタを製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

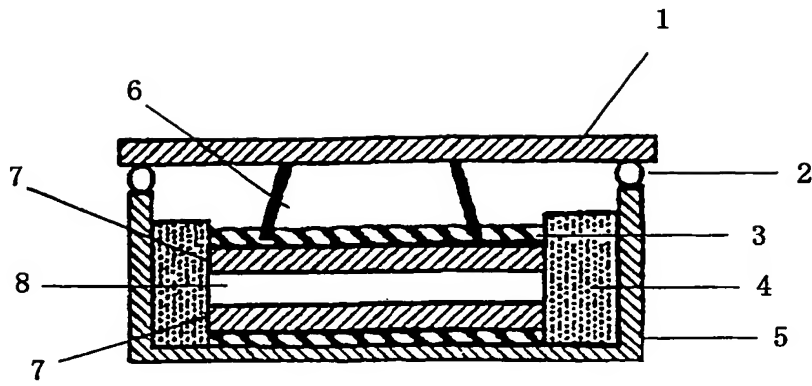
電気二重層キャパシタ評価用セルの断面図である。

【符号の説明】

- 1 上蓋
- 2 Oリング
- 3 集電体
- 4 絶縁体
- 5 容器
- 6 板ばね
- 7 電極
- 8 セパレーター

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの電気容量を大きくでき、かつ電極の膨張が抑制される活性炭を提供すること。

【解決手段】 粒子内部にアルカリ土類金属化合物を含み、比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭である。この活性炭はピッチ等の原料にアルカリ土類金属化合物を添加し、熱処理及び賦活処理により得られる。

【選択図】 なし

特願 2002-329490

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社